

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-220633

(43)公開日 平成6年(1994)8月9日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	FI	技術表示箇所
C 2 3 C 14/46	B	9046-4K		
14/34	C	9046-4K		
H 0 1 L 39/24	Z A A B	9276-4M		

審査請求 未請求 請求項の数3 FD (全 8 頁)

(21)出願番号 特願平4-118474

(22)出願日 平成4年(1992)4月13日

(71)出願人 000005968

三菱化成株式会社

東京都千代田区丸の内二丁目5番2号

(72)発明者 渡部 行男

神奈川県横浜市緑区鴨志田町1000番地 三

菱化成株式会社総合研究所内

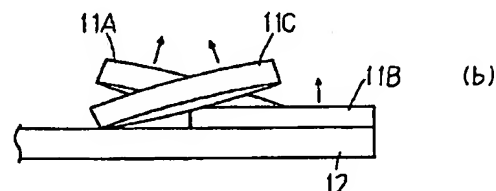
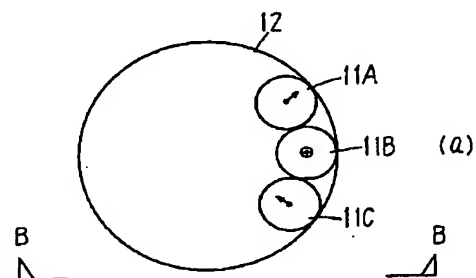
(74)代理人 弁理士 稲垣 清

(54)【発明の名称】 蒸着薄膜作製装置

(57)【要約】

【目的】薄膜作製装置に関し、一様な膜厚の形成範囲を広くすることを目的とする。

【構成】活性ガス雰囲気内に加熱した基板を配し、エキシマレーザーを照射したターゲットからビーム状蒸着物を噴出させ、基板上に超伝導金属化合物等の薄膜を形成する蒸着薄膜作製装置において、ターゲット支持部材に、同一の材料から成り電磁波ビームの中心位置におけるターゲットの表面上の垂線が夫々、基板の表面の異なる位置を通るように各ターゲットを保持し、制御手段を介してターゲットホルダを回転させて、各ターゲットを電磁波ビーム照射位置に順次に移動させるように制御し、基板上の広い範囲に蒸発物のビームを向けて一様な薄膜を広い範囲にわたって作製するように構成する。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 基板を支持するための基板支持部材と、前記基板と対向させてターゲットを保持するためのターゲット支持部材と、前記ターゲットの表面に向けて極短パルス状の電磁波ビームを照射する照射部と、制御手段とを備え、前記基板上に薄膜を堆積するための蒸着薄膜作製装置において、

前記ターゲット支持部材は前記ターゲットを複数保持可能であり、前記制御手段は、前記保持される各ターゲットが前記電磁波ビームに順次に照射されるように少なくとも前記ターゲット支持部材を制御しており、

前記ターゲット支持部材は、前記各ターゲットに照射される電磁波ビームの中心位置における該ターゲットの表面上の垂線が夫々、前記基板の表面の異なる位置を通るように前記各ターゲットを保持することを特徴とする蒸着薄膜作製装置。

【請求項2】 前記ターゲット支持部材は、前記電磁波ビームのパルスと同期させて前記ターゲットを回転させることを特徴とする請求項記載1の蒸着薄膜作製装置。

【請求項3】 前記ターゲットの原料が、(a)少なくとも一種類の希土類金属元素又はBiと、(b)少なくとも一種類のアルカリ土属金属と、(c)少なくとも一種類の遷移金属元素を主成分とする酸化物とから構成される、結晶構造がペロブスカイト類似の化合物であることを特徴とする請求項1又は2記載の蒸着薄膜作製装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、蒸着薄膜作製装置に関し、更に詳しくは、一般的にレーザー蒸着法として知られている蒸着方法を採用する蒸着薄膜作製装置に関する。

【0002】

【従来の技術】超伝導遷移温度(T_c)が80K以上である超伝導金属化合物薄膜が知られている。かかる薄膜の原料は、例えば、イットリウム等の希土類元素、バリウム等のアルカリ土属金属、及び遷移金属であるCuの酸化物であり、これらが焼結等を介して薄膜材料に形成される。薄膜の製法としては、反応性蒸着法、反応性MBE法及び反応性スパッタリング法等が知られている。これらの方法では、従来、薄膜を堆積した後熱処理を行って所望の超伝導相を形成する方法が採用されていたが、良好な膜形状が得られなかった。

【0003】このため、最近になって、薄膜形成の際に十分に酸化源を供給すると共に基板を加熱することで、薄膜形成後の熱処理を行うことなく所望の超伝導相を形成する方式が採用されるようになってきた。かかる方式を採用する場合には、基板周囲の雰囲気と比較的自由に選択できるレーザー蒸着法が原理的に有利であり、特に近年研究が進められている。この利点は、上記超伝導酸

化物薄膜形成のみならず、金属元素と低沸点元素(N、P、O、S、Se、Te、F、Cl、Br、I等)との化合物であるセラミックや、カルコゲナイド或いは他の酸化物等の薄膜形成にも有用であるので、これらに適用することも試みられている。レーザー蒸着法によると、特にレーザーアブレーションと呼ばれる条件下では、大きなエネルギー密度を有するレーザーパルスをターゲットに照射することにより、ターゲット組成に極めて近い薄膜を形成させることが出来る。

10 【0004】従来のレーザー蒸着法は、例えば特開平2-17685号公報、「Applied Physics Letters」(第51巻 No. 11第861-863頁)に記載されている。図8を参照して前記公報に記載された金属酸化物超伝導材料層の製造方法を例にとって、レーザー蒸着方式を採用する従来の蒸着薄膜作製装置について説明する。

【0005】図8において、真空室21内には、基板ホルダ22、22'によって夫々支持された基板23、23'の一方と、ターゲットホルダ24によって保持されたターゲット25とが20~45mm程度の極めて短い距離を介して相互に対向して配設されており、ターゲット25には、真空室21外に在る図示しないエキシマレーザー照射装置を介して紫外光を成すレーザー光線26がその表面に対して約45度の角度から照射されている。ターゲット25表面はこのレーザー光線26によって加熱され、表面の粒子が蒸発(アブレーション)によりビーム27となって噴出し、ターゲット25と対向して配設されている基板23表面上に堆積する。

【0006】ターゲット25は、ターゲットホルダ24の回転を介して自転を受けてターゲット表面が均一になるように、また必要によって、レーザー照射位置が変更されてやはりターゲット25表面からの蒸発が均一に行われるように考慮されている。真空室21内には、酸化物形成のために酸素ガスが供給されており、また、各基板23、23'は例えば数百度の温度に加熱されて、酸化促進が行われている。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】上記蒸着薄膜作製装置では、出来るだけ広い範囲において一様な膜厚を有する薄膜の形成が望まれているものであるが、前記の如くターゲットと基板との相互間距離が極めて短いため、薄膜の形成範囲が極めて狭いという問題がある。このため、レーザー蒸着法は、原理的に有利な方法と考えられてはいるが、現実には、未だ実用に至っているとは言えない。

【0009】上記問題を解決する方法として、従来、基板を自転させることによって広い範囲に膜を形成することが試みられているが、この場合、大面積化に限界があることに加えて、基板を加熱しながら回転させることは、設備が複雑となってコストが高くなる原因となるため採

用し難い。また、これに代えて、ターゲットと基板との間隔を広げることで広い範囲にわたって一様な膜を得ようとする、ターゲットが蒸発して基板表面に達するまでにその化合物組成が変化してしまうため、形成される薄膜において所望の組成が得られないという問題が発生する。

【0010】本発明は、上記従来のレーザー蒸着方法を採用した蒸着薄膜作製装置を改良し、もって、出来るだけコストの上昇を低く抑えたと共に、広い範囲にわたって一様な膜厚を有する薄膜の堆積が可能な改良された蒸着薄膜作製装置を提供することを目的とする。

【0011】

【課題を解決するための手段】前記目的を達成するため、本発明の蒸着薄膜作製装置は、基板を支持するための基板支持部材と、前記基板と対向させてターゲットを保持するためのターゲット支持部材と、前記ターゲットの表面に向けて極短パルス状の電磁波ビームを照射する照射部と、制御手段とを備え、前記基板上に薄膜を堆積するための蒸着薄膜作製装置において、前記ターゲット支持部材は前記ターゲットを複数保持可能であり、前記制御手段は、前記保持される各ターゲットが前記電磁波ビームに順次に照射されるように少なくとも前記ターゲット支持部材を制御しており、前記ターゲット支持部材は、前記各ターゲットに照射される電磁波ビームの中心位置における該ターゲットの表面上の垂線が夫々、前記基板の表面の異なる位置を通るように前記各ターゲットを保持することを特徴とする。

【0012】本発明の発明者は、レーザー蒸着法においては、ターゲットの表面にはほぼ垂直に、広がり角度の狭いビーム状の蒸発物が射出することに着目して本発明を創作したものである。即ち、ターゲットからのビームはターゲットの表面にはほぼ垂直方向に出射し、ターゲットの表面方向を変えることによって、ビームの出射方向は、ターゲットの表面方向の角度変化の程度に従ってその角度が変化するものである。

【0013】ターゲットの表面方向の角度変化を得るため、同一の組成を有するターゲットを複数用意し、各ターゲット毎に表面の垂線方向が基板の異なる位置を向くようにターゲットを保持し、照射部からの電磁波を順次に各ターゲットに照射することとする。この場合、ターゲット支持部材を回転させ、又はターゲット支持部材を周期的に首振り運動させて、順次に各ターゲットを選択する。また、一のターゲットのみを用い、その表面の方向を例えば円周方向に沿って緩やかに変化させる等の構成も本発明の複数のターゲットを備える構成の一つに含まれるものとみなすことが出来る。

【0014】本発明に従い、広い範囲で一様な膜厚を得るためには、ターゲットの種類毎に各ターゲットによって形成される均一な膜厚の範囲を知る必要がある。一例を挙げれば、ある種のターゲットについては、ターゲッ

ト表面の電磁波ビーム照射位置の中心を頂点とし、該頂点におけるターゲット表面上の垂線によって2等分される頂角を有し、底辺が基板表面上にある2等辺三角形を考え、その頂角が12度である2等辺三角形の底辺の範囲が、膜厚のバラツキが±10%に納まる範囲である。これをもとに複数のターゲットの分布和によって得られる一様な膜厚の範囲が予測できる。なお、正確には、膜厚分布の中心は、レーザーが照射される側に僅かに偏っており、また、レーザーは、集光の前後何れにおいても垂直方向に狭く水平方向に広い楕円状になる性質を有することから、これを反映して膜厚分布も楕円状になることを考慮する必要がある。

【0015】均一な膜厚を得るために、形成された膜厚を検出して特定の方向を向くターゲットでの照射時間を少なくする等のフィードバック制御を行うことが出来る。この目的のために膜厚計が採用される場合には、各ターゲットに対応して膜厚計を設置する、若しくは各ターゲット毎に膜厚の校正定数を変更する。或いはこれに代えて、蒸発速度検出器によってターゲット近傍の蒸発物の発生率を検出する方法も採用できる。

【0016】また、一つのターゲットによって得られる膜厚のバラツキが一定の範囲に納まる頂角の範囲は、基板周囲の雰囲気ガスの圧力、1パルスによってターゲット上で得られるエネルギー密度、ターゲットの種類及び製造方法等によって多少異なることも判明している。従って、本発明に従って、複数のターゲットを備え、この複数のターゲット毎に表面の垂線方向を選択する構成を採用する場合には、好ましくは、事前にターゲットの各種類毎及び周囲条件毎に実際に得られる膜厚分布を測定することで、本発明の装置における各ターゲット相互間の角度差を選定する。

【0017】本発明の照射部からの光源としては、多くの物質に吸収される紫外光が好ましく、この場合、エキシマレーザー或いは非線形光学素子を組み合わせたYAGレーザー等が用いられる。複数のターゲットのうち特定のターゲットのみをレーザー照射するには、ターゲットホルダをレーザーパルスと同期させて回転させることができる。例えば、コンピュータ制御によって特定のターゲットが照射範囲に位置するときのみレーザーパルスが照射されるようにする。

【0018】また、レーザー照射を介してターゲットの表面が加熱することにより、その表面形状が変化すると、当該部分において表面の垂線方向が変化し、或いは、蒸着速度が変化することがあり、かかる場合には所望の膜厚分布が得られないこととなる。これを避けるためには、ターゲットの表面形状が変らない極めて短時間の間だけレーザーを照射するか、若しくは、ターゲット表面全体をレーザーが均一に照射するように、ターゲットの位置或いはレーザー照射方向を移動させて、ターゲット上のレーザー照射位置を頻繁に変えることが好ましい。

【0019】

【作用】電磁波ビームの中心位置における各ターゲットの表面上の垂線が夫々、基板表面の異なる位置を通るようにターゲットを保持するとした構成により、同一の組成を有するターゲットを複数用意してターゲット支持部材に配置し、各ターゲットを順次電磁波によって照射することにより、全体としてターゲットの蒸発物が広い範囲に一樣に噴出して基板に堆積するので、広い範囲にわたって一樣な膜厚及び組成を有する薄膜が基板上に形成される。

【0020】

【実施例】図面を参照して本発明に係わる蒸着薄膜作製装置を更に詳しく説明する。図1は、本発明の実施例の蒸着薄膜作製装置の平面略図である。同図において、エキシマレーザー1からの紫外光を成すレーザー光線2は、窓素パージされた光学ボックス3を通過して真空槽5内に入射する。光学ボックス3には、集光レンズ4が設けられており、レーザー光線2は集光レンズ4を介してターゲット11表面の手前で焦点を結ぶように配置が成されている。集光レンズ4としては、人口石英等が選

ばれる。
【0021】真空槽5は、例えば 10^{-6} torr程度の真空中に引かれ、その後実際に蒸着が行われて酸化物が形成される際には、ガス供給管6から活性ガスを成す酸素ガスが供給される。真空槽5のレーザー光線導入窓7の材料としては、1気圧の気圧差に耐える厚さの人口石英単結晶、MgF₂単結晶、サファイア等が採用される。

【0022】ターゲット支持部材を成すターゲットホルダ12は、円板状を成しその回転軸13周りに回転可能である。なお、ターゲットホルダは回転に代えて回動であってもよい。ターゲットホルダ12には、後述するように3個のターゲット11A~11Cが保持されており、そのいずれか一つが順次選択的にレーザー2に照射される。レーザー2によって照射されるターゲットに対向する位置には基板14が配され、基板14は、例えば750℃程度に加熱されており、基板支持部材を成す基板ホルダ15に支持されている。基板14とターゲットとの対向離隔距離は例えば60mmとしてある。

【0023】照射されるエキシマレーザー2は、パルス幅が通常10~30nS程度のパルス状レーザーであり、各ターゲット11A~11Cは、この極めて短いパルス幅による短時間の局所加熱によって、レーザー2に照射されている間その表面から蒸発物を噴出する。各ターゲットからの蒸発物は、ビーム16となって対向する基板14方向に向かって流れ、基板14表面上に堆積する。

【0024】図2は、図1のターゲットホルダ上におけるターゲット配置の詳細を示す説明図で、同図(a)はターゲットホルダを正面から見た図、同図(b)はそのB-B矢視図である。同図(a)及び(b)に示したよ

うに、円盤状のターゲットホルダ12には、三個の小さな円盤状のターゲット、即ちターゲット11A~ターゲット11Cが配されており、ターゲット11A及び11Cは夫々図示しないスペーサを介してターゲットホルダ12に対して傾斜して支持される。各ターゲットの表面上の垂線は、夫々同図(a)において各ターゲット中心において矢印によって示された方向を向いており、ターゲット11Aではターゲットホルダ12の半径方向外側に、ターゲット11Cではターゲットホルダ12の半径方向内側に、夫々傾斜する方向に例えば20度傾き、またターゲット11Bではターゲットホルダ12の表面と垂直な方向を向いている。ターゲットホルダ11A及び11Cの傾き角は相互に同じである。

【0025】図3は、上記ターゲットの配置によって基板が照射される様子を説明するための平面図で、(a)~(c)は夫々ターゲット11A~ターゲット11Cがレーザーによって照射されている様子を示している。ターゲットホルダ12による移動を介して、ターゲット11Aが照射位置に在る場合には、同図(a)に示したように、ビーム16Aは基板上の中心より図示左側方向に向かい、また、同図(b)に示したようにターゲット11Bが照射位置に在る場合には、ビーム16Bは図示中心部に向かい、更に同図(c)に示したようにターゲット11Cが照射位置に在る場合には、ビーム16Cは図示右側方向に向かっている。

【0026】上記ターゲットの配置及び傾斜により、ターゲットホルダ12を、レーザーのパルスと同期をとって一定方向に回転させ、或いは単に周期的に回動させて、各ターゲットをレーザー照射位置に順次配することで、各ターゲットを順次レーザーによって照射する。図1において、基板面をX-Z平面とし、X軸が図面の平面内に在り、Z軸を図面と直角方向とし、ターゲットホルダ12の回転軸13がZ=0の位置に在る座標を考える。この場合、上記の如く三個のターゲット11A~11Cの表面の垂線方向を、ターゲットホルダの半径方向にずらして配置することで、X軸方向について膜厚分布が平均化する。

【0027】図4は、前記座標において、図3に従って各ターゲットに照射された基板14における膜形成の様子を示す説明図で、図中央に基板14の正面図を、下側に基板中心部におけるX軸方向の膜厚分布を示すグラフを、右側に基板中心部におけるZ軸方向の膜厚分布を示すグラフを、夫々相互に位置対応させて示してある。正面図に示された斜線の図形17は膜厚が所定以上に形成される位置の集合を示しており、符号17A、17B、17Cは夫々主としてターゲット11A、11B、11Cに対応して形成される集合部分を矢印で示している。同図に示したように、各ターゲットに対応する集合部分17A~17Cは、Z軸方向に長径を、X軸方向に短径を夫々有するほぼ楕円形状であり、X軸方向の膜厚分布

10

20

30

40

50

について特に、各ターゲットから照射されるビームが相互に重なり合う部分で膜厚が平均化され、従来に比して均一な膜厚部分の範囲が増大している。

【0028】上記膜厚の均一範囲の拡大は、同様に三つのターゲットを保持しながら、実施例とは異なり各ターゲットの面方向を同じとし、同様な蒸着工程を行うことによって得られる膜厚分布を図4と同様に示した図5と、前記実施例によって得られた膜厚分布を示す図4とを比較すると明らかである。

【0029】上記膜厚の均一化を実証するために、下記の如く実際に実験を行って、これを確認した。まず比較例として、99.9%純度の Y_2O_3 、 $BaCO_3$ 、 CuO 粉をモル比で1:2:3の割合で混合し、室温で1トンの圧力を加えてプレスし、空气中において950℃で10時間焼結して $YBaCuO_x$ の焼結体ターゲットを作製した。この焼結体ターゲットの上下の表面は互いに平行である。得られたターゲットを一つターゲットホルダ上に垂直に固定し、このターゲットに対し離隔距離6cmの位置に基板を対向配置した。基板を750℃以上に加熱し、真空槽内を一旦 4×10^{-8} torr以下にした後、酸素を導入して80m torrとした。この状態でレーザー照射部を、射出出力でパルス当り250mJ、パルス繰返し周波数10Hzのもとで運転した。この実施例の場合には上記構成により、ターゲット上に照射されるレーザーの1パルス毎の単位面積当りのエネルギー密度は約2.3J/cm²であった。蒸着時間は30分間とした。この比較例で得られた膜分布は楕円形状であり、膜厚が7000オングストローム $\pm 10\%$ となる範囲は、入射レーザービームの幅が狭い垂直方向に対応して25mm、入射レーザービームの幅が広い水平方向に対応して15mm程度の楕円に囲まれる範囲であった。

【0030】比較例のターゲットと同じように製作したターゲットを二つ用意し、一方をターゲットホルダ上の先の比較例と同じ位置に、他方をこれに接しターゲットホルダの回転中心を中心とする同一の円周上に配置した。他方のターゲットは約20度の角度を有するスペーサによって回転中心方向に20度傾けて取り付けられた。これによって、各ターゲットの表面上の垂線は、基板表面において、基板の半径方向で且つ水平方向に2cm離れた位置を向くこととなった。蒸着は、ターゲットホルダの回転を介して、照射されるターゲットを1分間隔で交互に変えることとし、それ以外は先の比較例と同様に行った。

【0031】得られた膜厚分布は、目標値4000オングストロームに対して $\pm 10\%$ に納まる範囲が、垂直方向で25mm、水平方向で30mmの範囲となり、本発明の実施例の構成により、比較例に比して、一様な膜厚を有する水平方向の範囲がほぼ2倍程度に広がった。

【0032】図6(a)は、本発明の蒸着薄膜作製装置の別の実施例におけるターゲット配置の平面図である。

この実施例では、図1においてターゲットホルダ12'の回転軸が図面に直角方向である場合を示している。ターゲット11Bの位置が実際にレーザー照射されるターゲット位置を示している。ターゲットホルダ12'の回転若しくは回転により、ターゲット11A~11Cのいずれかが所定の周期で、若しくはパルス状のレーザーと同期してこの照射位置に配され、レーザー照射によってターゲット材料が蒸発する。同図においても、ターゲット11A及びターゲット11Cの表面の垂線方向は夫々ターゲットホルダ12'に対して、スペーサを介して水平方向に且つ相互に逆方向で同じ角度の傾斜が付けられており、同図(b)に示したように、基板14表面に向かって異なる方向のビーム16A~16Cを照射することで、図4に示したと同様な膜厚分布の薄膜形成が可能である。

【0033】本発明の蒸着薄膜作製装置においては、加熱中の基板を回転させる必要がないので、簡単な構成にも拘らず様な膜厚を広い範囲で形成することができるものである。しかし、本発明の蒸着薄膜作製装置においても、前記構成に加えて従来から採用されている基板回転を採用できる。この場合、出来るだけ広い範囲で一様な膜厚を得るために、二つのターゲットを用い、該ターゲットの表面の垂線方向を基板の半径方向にずらして蒸着させ、且つ基板の回転を併せて採用する。

【0034】図7は上記基板の回転を併用して得られる膜形状を説明するための基板の平面図である。この基板では、図に斜線として示した範囲において、二個のターゲットによる膜形成が行われるようにターゲットの表面上の各垂線方向を、相互に垂直方向にずらして配置してある。かかるターゲット配置を介して、同図に示されたように、基板中心部から基板周縁附近迄ほぼ均一な薄膜が形成されており、従ってこの基板を中心回りに逐次又は高速で回転させることにより、基板ほぼ全面に均一な薄膜を形成することが可能である。

【0035】本発明の蒸着薄膜作製装置によって、 $YBaCuO_x$ 及びこれと同型の結晶構造を有する薄膜、並びに $Bi_2Sr_2Ca_{n-1}Cu_{n-1}O_{(2n+4)}$ ($n=1, 2, 3$)、 $(Ln, M)_2CuO_x$ (Ln =希土類金属、 M =土属金属等)の薄膜の作製を行って、広い様な膜厚範囲を得ることができた。上記化合物から一部の金属元素等を置換しても蒸着条件はさほど変化はないことから、この装置により、上記以外の類似の化合物の薄膜についても作製できる。また、構造が異なるセラミック等の薄膜作製についても広く利用可能である。

【0036】なお、上記において説明した各実施例はいずれも例示であり、本発明の範囲を限定することを意図するものではない。従って、上記実施例から周知の変更及び修正を施した構成も本発明の範囲に含まれる。

【0037】

【発明の効果】以上説明したように本発明の蒸着薄膜作

製装置によると、簡単な構成にも拘らず、一様な膜厚の蒸着薄膜の形成範囲が広くとれるので、得られる薄膜の利用範囲が拡大するという顕著な効果を奏する。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の一実施例の蒸着薄膜製作装置の平面略図。

【図2】(a)及び(b)は夫々、図1におけるターゲットホルダ上におけるターゲットの配置正面図及びそのB-B矢視図。

【図3】(a)～(c)は夫々、図1の実施例におけるターゲットの傾斜の作用説明図。

【図4】図1の実施例によって形成される薄膜の膜厚分布の説明図。

【図5】従来の装置によって形成される薄膜の膜厚分布の説明図。

*

*【図6】(a)は第二の実施例におけるターゲット配置平面図、(b)はビーム方向の説明図。

【図7】基板の回転を併用する場合の薄膜形状を説明するための基板正面図。

【図8】従来の蒸着薄膜製作装置の平面略図。

【符号の説明】

1：レーザー照射部

2：レーザー

3：光学ボックス

5：真空槽

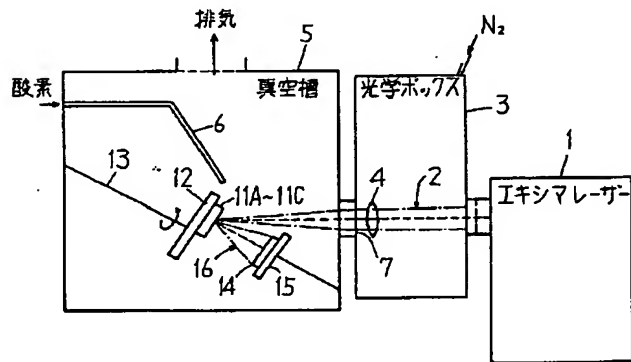
11A～11C：ターゲット

12：ターゲットホルダ

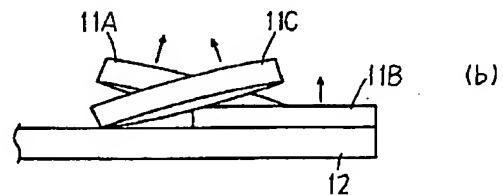
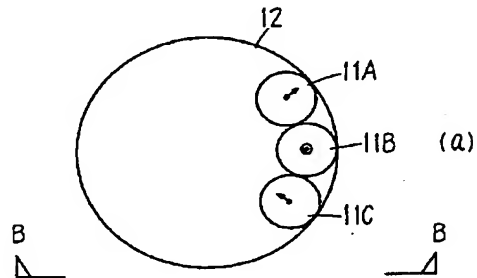
14：基板

16A～16C：蒸発物ビーム

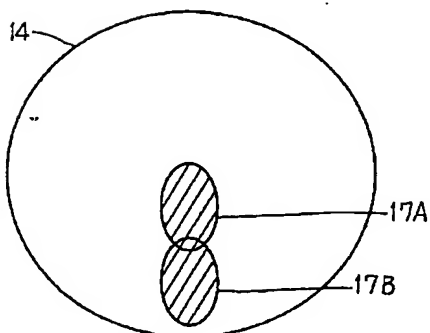
【図1】



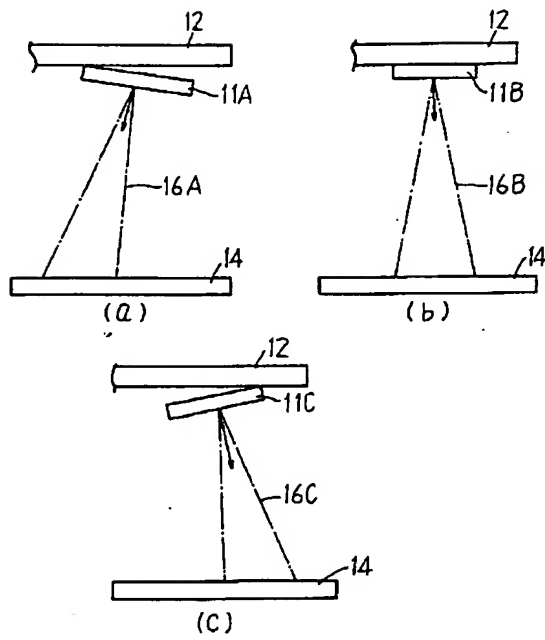
【図2】



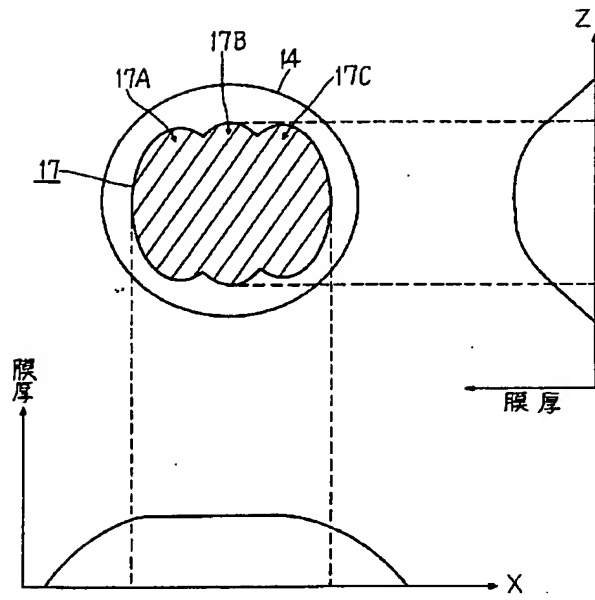
【図7】



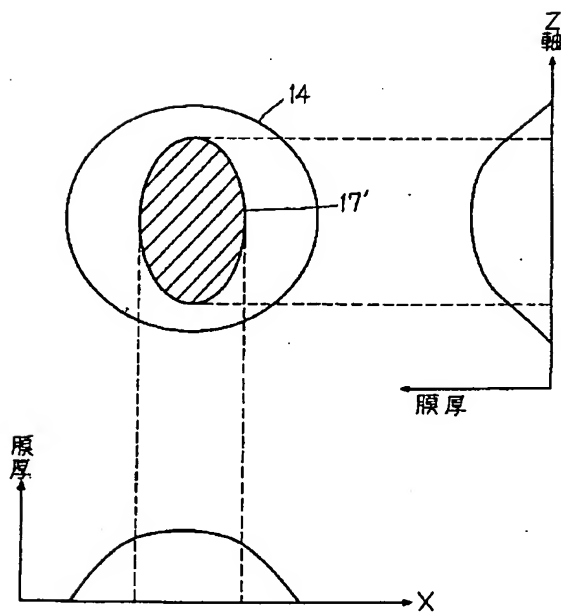
【図3】



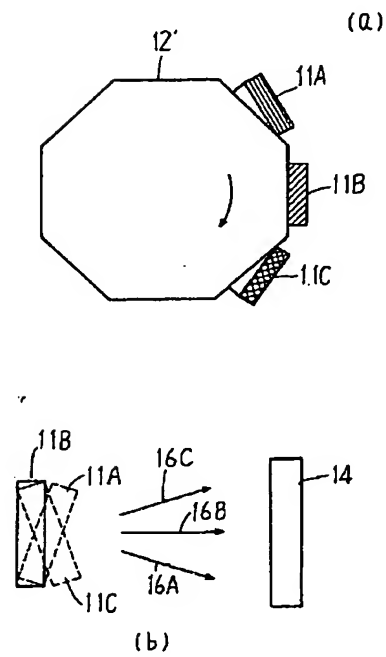
【図4】



【図5】



【図6】



【図8】

